

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EPO 4/10415

REC'D 26 OCT 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung** **Aktenzeichen:**

103 44 380.0

**Anmeldetag:**

23. September 2003

**Anmelder/Inhaber:**Mankiewicz Gebr. & Co (GmbH & Co KG),  
21107 Hamburg/DE**Bezeichnung:**Zweikomponenten-Zusammensetzung zur Her-  
stellung von flexiblen Polyurethan-Gelcoats für  
Epoxidharz- und Vinylesterharz-Verbundwerkstoffe**IPC:**

C 08 L 75/04



**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 3. September 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Faust

# UEXKÜLL & STOLBERG

PATENTANWÄLTE

BESELERSTRASSE 4  
D - 22607 HAMBURG

Mankiewicz Gebr. & Co.  
(GmbH & Co. KG)  
Georg-Wilhelm-Str. 189

21107 Hamburg

DR. J.-D. FRHR. von UEXKÜLL (-1992)  
DR. ULRICH GRAF STOLBERG (-1998)  
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS  
EUROPEAN TRADEMARK ATTORNEYS  
DIPL.-ING. JÜRGEN SUCHANTKE  
DIPL.-ING. ARNULF HUBER  
DR. ALLARD von KAMEKE  
DIPL.-BIOL. INGEBORG VOELKER  
DR. PETER FRANCK  
DR. GEORG BOITH  
DR. ULRICH-MARIA GROSS  
DR. HELMUT von HEESCH  
DR. JOHANNES AHME  
DR. HEINZ-PETER MUTH  
DR. MARTIN WEBER-QUITZAU  
DR. BERND JANSSEN  
DR. ALBRECHT von MENGES  
DR. MARTIN NOHLEN  
MÜNCHEN  
DIPL.-ING. LARS MANKE  
DR. OLGA BEZZUBOVA  
RECHTSANWÄLTE IN HAMBURG  
DR. FRANK DETTMANN  
ASKAN DEUTSCH, LL.M.

September 2003  
P 63426 KA/Wi/wo

## Zweikomponenten-Zusammensetzung zur Herstellung von Polyurethan-Gelcoats für Epoxidharz- und Vinylesterharz-Verbundwerkstoffe

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Zweikomponenten-Zusammensetzung, die eine Polyolkomponente und eine Polyisocyanatkomponente umfasst, zur Herstellung von Polyurethan-Gelcoats für Epoxidharz- und Vinylesterharz-Verbundwerkstoffe. Die Erfindung betrifft außerdem ein Herstellungsverfahren für den Verbundwerkstoff und den Verbundwerkstoff.

Die Oberflächen von Verbundwerkstoffen (beispielsweise Verbundwerkstoffen aus Glasfasergewebe bzw. -vlies und Epoxidharz/Vinylesterharz) sind oft wenig ansehnlich und außerdem nicht licht- und witterungsbeständig. Sie müssen deshalb mit einer Oberflächenbeschichtung versehen werden. Vor der Oberflächenbeschichtung von Epoxidharz/Vinylesterharz-Verbundwerkstoffen muss geschliffen und gespachtelt werden, da es bei der direkten Oberflächenbeschichtung des Verbundwerkstoffs zur Aufrichtung von Fasern kommt. Eine Alternative dazu ist der Einsatz eines Gelcoats.

Ein Gelcoat ist ein Harzsystem, das auf Formteile in Verbundbauweise zur Herstellung glatter Bauteiloberflächen aufgebracht werden kann und gleichzeitig auch eine ansehnliche Oberfläche ergibt. Beim In-Mold-Verfahren wird das Gelcoat-Harzsystem nach

5 dem Vermischen seiner Reaktionskomponenten innerhalb der Verarbeitungszeit (Topfzeit) als erste Schicht in eine Form eingetragen. Die nach dem Gelieren erhaltene Schicht ist ausreichend mechanisch stabil, um bei Auftragen des Kunstharzes (beispielsweise eines Epoxidharzes) und gegebenenfalls eines  
10 anorganischen oder organischen Vlieses oder Gewebes (beispielsweise eines Glasfasergewebes oder Glasfaservlieses) nicht beschädigt zu werden. Entsprechendes gilt bei Injektionsverfahren und beim Aufbringen von Nasslaminaten sowie beim Aufbringen von Prepregs.

15

Um eine ausreichende Haftung zwischen (i) Epoxidharz und/oder Vinylesterharz (Kunstharz) und (ii) Gelcoat zu gewährleisten, muss die Beschichtung mit Kunstharz innerhalb der Laminierzeit des Gelcoats erfolgen. Anschließend werden Kunstharz und Gelcoat  
20 vollständig ausgehärtet.

Bei der Beschreibung der Erfindung gelten die folgenden Begriffsbestimmungen:

25

- Die Laminierzeit ist der Zeitraum beginnend mit dem Zeitpunkt der Klebfreiheit des in die Form applizierten Gelcoat-Films, in dem der Gelcoat-Film überlaminiert werden muss, um noch eine Haftung zwischen Gelcoat und Laminat sicherzustellen.

30

- Die Topfzeit ist der Zeitraum beginnend mit der Vermischung der beiden Reaktionskomponenten bis zum Gelieren der Reaktionsmischung. Nach Beendigung der Topfzeit ist die Reaktionsmischung nicht mehr verarbeitbar.

35

- Die Klebfreizeit ist der Zeitraum beginnend mit dem Auftragen der homogenen, angemischten Reaktionsmischung auf die

Formoberfläche bis zum Erreichen der Klebfreiheit des applizierten Films.

Unter Gelzeit wird die in E-DIN VDE 0291-2 (VDE 0291-Teil 2): 1997-06 unter Punkt 9.2.1 beschriebene, bis zum Gelieren der Reaktionsmischung gemessene Zeit verstanden.

Als Gelcoatharzsysteme werden beispielsweise Formulierungen auf Basis von radikalisch härtenden Harzen wie z.B. ungesättigten Polyestern (UP), Vinylestern (VE) oder Acrylat-terminierten Oligomeren eingesetzt. Diese Harzsysteme sind bei der Anwendung in Verbindung mit UP-Kunstharzen (UP-Verbundwerkstoffen) verarbeitungssicher und zeigen gute Haftung zu einer Vielzahl von Kunstharzen (Verbundwerkstoffhaftung), da aufgrund der durch Luftsauerstoff inhibierten Härtungsreaktionen an der innen liegenden Gelcoat-Oberfläche ein Aushärten der Grenzfläche erst nach dem Auftragen des Kunstharzes erfolgt. Viele kommerzielle Gelcoats auf UP-Basis zeigen aber keine ausreichende Glanzbeständigkeit und neigen zu Abkreiden und Haarrissbildung. Weitere Nachteile von Gelcoats auf Basis von UP sind die unvermeidbaren Monomeremissionen, ein häufig sehr starker Schrumpf während des Aushärtens, der zu Spannungen in der Grenzfläche Kunstharz/Gelcoat - und damit zu schlechter Stabilität der Grenzfläche - führt, sowie die üblicherweise schlechte Haftung gegenüber Verbundwerkstoffen auf Basis von Epoxidharz (EP-Harz) und Vinylesterharz (VE-Harz).

Zur Anwendung in Verbindung mit EP-Verbundwerkstoffen können beispielsweise EP-Gelcoats (z.B. von der Fa. SP-Systems) eingesetzt werden. EP-Gelcoats zeigen im Vergleich mit UP-Gelcoats eine sehr viel bessere Haftung zu EP-Verbundwerkstoffen. EP-Gelcoats enthalten auch keine flüchtigen Monomeren und sind deshalb arbeitshygienisch weniger bedenklich als die meist styrolhaltigen UP-Gelcoats. Ein Nachteil von EP-Gelcoats ist aber die geringer Toleranz gegenüber Ungenauigkeiten im Mischungsverhältnis. Dies kann u.U. im gehärteten Gelcoat zu einer stark verminderten mechanischen Beständigkeit führen. Die stark

exotherme Härtingsreaktion bedingt ferner, dass bei technisch sinnvollen Ansatzgrößen nur geringe Beschleunigerkonzentrationen einsetzbar sind. Dies führt zu langen Klebfreizeiten und damit zu langen Formbelegungszeiten. Formbelegungszeiten sind ein

5 entscheidender Kostenfaktor bei der Herstellung von Bauteilen aus Faserverbundwerkstoffen.

Um ein frühzeitiges Überlaminieren zu ermöglichen, werden oft EP-Gelcoats mit hoher Vernetzungsdichte eingesetzt. Eine hohe  
10 Vernetzungsdichte hat aber eine hohe Glasübergangstemperatur  $T_g$  des ausgehärteten Gelcoats zur Folge (z.B.  $T_g = 70^\circ\text{C}$  bei einem handelsüblichen pigmentierten EP-Gelcoat von SP-Systems). Die Einsatztemperatur von Bauteilen wie z.B. Rotorblättern, die mit solchen Gelcoats vergütet werden, liegt üblicherweise weit unter  
15 der Glasübergangstemperatur des Gelcoats. Bei diesen Einsatzbedingungen neigen solche Gelcoats dazu, bei mechanischer Belastung spröde zu brechen. Eine Möglichkeit zu flexibleren EP-Gelcoats zu gelangen ist die Verwendung von mit Nonylphenol blockierten, isocyanateterminierten Polyurethanen als Rezepturbestandteil. Dies  
20 führt zu flexibilisierten EP-Gelcoats mit verbesserter Bruchdehnung. Solche Gelcoats weisen jedoch auch vergleichsweise lange Klebfreizeiten auf. Darüber hinaus wird bei der Härtung von solchen polyurethanmodifizierten Epoxidharzsystemen Nonylphenol freigesetzt. Das ist aufgrund der Toxizität von Nonylphenol  
5 zunehmend weniger akzeptiert.

Grundsätzlich wäre deshalb Gelcoats auf Basis von aliphatischen Polyurethanen der Vorzug zu geben. Bei der Formulierung von PUR-Gelcoats ist jedoch zu berücksichtigen, dass herkömmliche  
30 Mischungen aus Polyol und Polyisocyanat erst bei sehr weit fortgeschrittener Reaktion gelieren. Dann ist aber bereits das Reaktions- und damit das Haftvermögen des PU-Gelcoats gegenüber dem für den Verbundwerkstoff verwendeten Kunstharz stark eingeschränkt (d.h. die Klebfreizeit ist vergleichsweise lang,  
35 die Laminierzeit dagegen vergleichsweise kurz). Der Einsatz eines solchen herkömmlichen Produkts wäre prozesstechnisch schwierig

zu realisieren und darüber hinaus bezüglich der Haftung Gelcoat/Kunstharz unzuverlässig.

Handelsübliche aliphatische PUR-Gelcoats (von Relius Coatings  
5 oder von Bergolin) weisen in der Regel vergleichsweise niedrige  
Glasübergangstemperaturen ( $< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) auf. Deshalb sind sie im  
Vergleich zu EP-Gelcoats weniger spröde. Bei deutlich über der  
maximal erreichbaren  $T_g$  des PUR-Gelcoats liegenden Härtungstempe-  
raturen ( $> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) zeigen diese Produkte nach Entformung häufig  
10 Oberflächendefekte in Form von Einfallstellen. Dies schränkt den  
Bereich der Härtungstemperaturen, in dem ein solches Produkt  
eingesetzt werden kann, stark ein. Aus diesem Grund ist der  
Einsatz von PUR-Gelcoats bei Härtungstemperaturen von  $> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  nur  
bedingt möglich und/oder erfordert ein aufwendiges Nacharbeiten  
15 zum Glätten der Bauteiloberfläche.

Demzufolge liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Komponenten  
für ein Gelcoat-Harzsystem auf Polyurethan-Basis für Epoxidharz-  
und/oder Vinylesterharz-Verbundwerkstoffe zur Verfügung zu  
20 stellen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen. Die  
Komponenten für das Gelcoat-Harzsystem sollen

- eine vergleichsweise lange Laminierzeit bei für das Mischen  
und das Einbringen in die Form ausreichender Topfzeit und  
für die Filmbildung hinreichenden, aber vergleichsweise  
kurzen Gel- und Klebfreizeiten ergeben,
- einfach verarbeitbar sein (d.h. keine zusätzliche Geräte für  
eine Heißapplikation und/oder Sprühapplikation erfordern),  
30
- eine gute Haftung zwischen Gelcoat und Kunstharz ergeben  
(bei langen Laminierzeiten),
- ein Gelcoat ergeben, das hinreichende Bruchdehnung aufweist,  
35 und nicht zur Bildung von Haarrissen zu neigen,

- eine glatte Bauteiloberfläche, frei von Einfallstellen auch bei Härtungstemperaturen zwischen 80 °C und 130 °C, erzeugen,

5 - preiswert sein und

- bei der Härtung keine toxischen oder umweltschädlichen Substanzen freisetzen.

- 10 Dazu wären zwar Polyurethan-Gelcoats mit einer hohen Vernetzungsdichte grundsätzlich besonders gut geeignet. Eine hohe Vernetzungsdichte setzt den Einsatz eines hochfunktionellen Polyols voraus. Mit der Verwendung eines hochfunktionellen Polyols geht aber eine sehr kurze Laminierzeit einher. Deshalb
- 15 war es auch eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Komponenten für ein Polyurethan-Gelcoat zur Verfügung zu stellen, die einerseits ein Gelcoat mit hoher Vernetzungsdichte ergeben, andererseits aber eine Verlängerung der Laminierzeit ermöglichen.
- 20 Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß durch die Verwendung einer Zweikomponenten-Zusammensetzung, die

A) eine Polyolkomponente, die ein oder mehrere Polyole und ein oder mehrere aromatische Amine enthält und eine Hydroxylgruppenkonzentration von 0,5 bis 10 mol Hydroxylgruppen je kg Polyolkomponente aufweist, und

B) eine Polyisocyanatkomponente umfasst, die ein oder mehrere aromatische Polyisocyanate enthält,

30

zur Herstellung von Polyurethan-Gelcoats für Kunstharz-Verbundwerkstoffe gelöst, wobei das Kunstharz Epoxidharz und/oder Vinylesterharz umfasst und beim Inkontaktbringen mit dem Gelcoat nicht oder nicht vollständig ausgehärtet

35 ist.

Die Erfindung beruht u.a. darauf, dass gefunden wurde, dass aromatische Amine einer Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethan-Gelcoats zugesetzt werden können und die aus der ~~erfindungsgemäßen Polyolkomponente und einer Polyisocyanatkom-~~

5 ponente hergestellte Mischung besonders gute Verarbeitungseigenschaften bei der Herstellung von Polyurethan-Gelcoats aufweist und darüber hinaus ein mechanisch besonders beständiges Gelcoat ergibt. Erfindungsgemäße ausgehärtete Gelcoats weisen vorzugsweise eine Shore D Härte von mehr als 65 (bestimmt nach DIN EN  
10 ISO 868) und eine Bruchdehnung bei 23°C von vorzugsweise größer als 5 % (bestimmt nach DIN EN ISO 527) auf und ergeben eine ausgezeichnete Haftung zu Epoxid- und Vinylesterharzen in Verbundmaterialien. Als Epoxidharze und Vinylesterharze sind alle handelsüblichen Materialien geeignet. Der Fachmann ist in der  
15 Lage, in Abhängigkeit von der Anwendung ein geeignetes Epoxid- oder Vinylesterharz auszuwählen.

Der gehärtete Verbundwerkstoff hat an der Grenzfläche Kunstharz-Polyurethan-Gelcoat eine Haftfestigkeit, die über der Bruchfestigkeit des Laminierharzes liegt, d.h. in der Stempelabrissprüfung tritt ein Kohäsionsbruch im Laminat bzw. Laminierharz auf. Erfindungsgemäß hergestellte Polyurethan-Gelcoats weisen vorzugsweise bei 23 °C eine Bruchdehnung (gemessen nach DIN EN ISO 527) von mindestens 3 %, bevorzugt größer 4 %, insbesondere  
20 größer 5 % auf. Bei Bruchdehnung wird am freien Gelcoat bestimmt (nicht im Verbundwerkstoff).

Das Kunstharz umfasst Epoxidharz und/oder Vinylesterharz, d.h. es ist ein Kunstharz auf Basis von Epoxidharz und/oder Vinylesterharz. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Kunstharz  
30 Epoxidharz und/oder Vinylesterharz, und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Kunstharz Epoxidharz.

Das eingesetzte Kunstharz ist bei der Herstellung des Verbundwerkstoffs, d.h. beim Inkontaktbringen mit dem Gelcoat, nicht  
35 oder nicht vollständig ausgehärtet. Vorzugsweise ist das Polyurethan-Gelcoat beim Inkontaktbringen mit dem Kunstharz



(vorzugsweise beim Aufbringen des Kunstharzes) nicht vollständig ausgehärtet. Dies bedeutet, dass in dem Gelcoat beim Inkontaktbringen mit dem Kunstharz (vorzugsweise beim Aufbringen des Kunstharzes) vorzugsweise die Umsetzung von Isocyanat- mit

5 Hydroxylgruppen zu Urethangruppen noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Es sind in allen Ausführungsformen Kunstharze bevorzugt, die Glasfasergewebe und/oder Glasfaservlies umfassen, wobei das eingesetzte Kunstharz besonders bevorzugt ein Prepreg ist, insbesondere ein Epoxy-Prepreg mit Glasfasergewebe und/oder  
10 Glasfaservlies. Das Kunstharz kann allerdings auch als Injektionsharz in einem Injektionsverfahren auf das Gelcoat aufgebracht werden.

Dabei ist die Verwendung der Zweikomponenten-Zusammensetzung in  
15 einem In-Mold-Verfahren besonders bevorzugt, bei dem das Polyurethan-Gelcoat zum Teil, aber noch nicht vollständig ausgehärtet ist und das Kunstharz beim Inkontaktbringen mit dem Gelcoat nicht oder nicht vollständig ausgehärtet ist. Bei dieser Anwendung ist das Kunstharz vorzugsweise teilweise, aber noch  
20 nicht vollständig ausgehärtet, und umfasst insbesondere Verstärkungsmaterial, wie Glasfasergewebe und/oder Glasfaservlies.

Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung einer Zweikomponenten-Zusammensetzung, bei der die Polyolkomponente A), die  
5 eine Hydroxylgruppenkonzentration von 0,5 bis 10 mol Hydroxylgruppen je kg Polyolkomponente aufweist,

A1) ein oder mehrere niedrigmolekulare Polyole mit einem Molekulargewicht von 150 bis 600 g/mol und einer Hydroxylgruppenkonzentration von 4 bis 20 mol Hydroxylgruppen je kg  
30 niedrigmolekulares Polyol,

A2) ein oder mehrere höhermolekulare Polyole und

35 A3) ein oder mehrere aromatische Amine enthält.

## 1. Polyolkomponente

Die Hydroxylgruppenkonzentration der Polyolkomponente beträgt 0,5 bis 10 mol je kg Polyolkomponente. In bevorzugten Ausführungsformen beträgt die Hydroxylgruppenkonzentration der Polyolkomponente 1 bis 7, bevorzugt 2,5 bis 5, insbesondere 2,0 bis 4 mol Hydroxylgruppen je kg Polyolkomponente.

Das in der erfindungsgemäß eingesetzten Polyolkomponente enthaltene Polyol kann grundsätzlich jedes zur Herstellung von Polyurethanen übliche Polyol sein, beispielsweise Polyesterpolyol, Polyetherpolyol, Acrylatpolyol und/oder Polyol auf Basis dimerer Fettsäuren. Die Verwendung von Polyetherpolyolen ist aber in allen Ausführungsformen der Erfindung bevorzugt.

Dabei ist die Verwendung von Polyolgemischen aus niedrigmolekularem Polyol und höhermolekularem Polyol bevorzugt. Höhermolekulares Polyol und niedrigmolekulares Polyol können allerdings auch einzeln verwendet werden, mit der Maßgabe, dass die Hydroxylgruppenkonzentration der Polyolkomponente 0,5 bis 10 mol je kg Polyolkomponente beträgt.

Die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Polyolkomponente zeichnet sich dadurch aus, dass sie mindestens ein Polyol mit vergleichsweise geringem Molekulargewicht und vergleichsweise hoher Hydroxylgruppenkonzentration  $c_{OH}$  enthält. Das niedrigmolekulare Polyol (bzw. die gegebenenfalls zwei, drei, vier etc. niedrigmolekularen Polyole) unterstützt (unterstützen) die vorteilhafte Wirkung des aromatischen Amins und führt (führen) dazu, dass bereits zu Beginn der Reaktion der Polyolkomponente mit einer Polyisocyanatkomponente (nach ausreichender Topfzeit und vertretbarer Gelzeit) ein sehr engmaschiges Netzwerk gebildet wird, welches die gewünschte mechanische Stabilität der gelierten Gelcoatschicht sicherstellt. Dadurch wird die Wirkung des in der Polyolkomponente enthaltenen aromatischen Amins verstärkt.

### Niedrigmolekulares Polyol

Erfindungsgemäß ist ein "niedrigmolekulares Polyol" definiert als ein Polyol mit einem Molekulargewicht von 150 bis 600 g/mol

5 (bevorzugt 200 bis 600 g/mol, bevorzugter 300 bis 500 g/mol und insbesondere 400 bis 500 g/mol) und einer Hydroxylgruppenkonzentration von 4 bis 20 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol.

10 Bevorzugt liegt die Hydroxylgruppenkonzentration  $c_{OH}$  im Bereich von 4,5 bis 15, bevorzugter 5 bis 12 und insbesondere im Bereich von 6 bis 10 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol.

Grundsätzlich sind erfindungsgemäß als niedrigmolekulare Polyole  
15 alle geradkettigen oder verzweigten zur Herstellung von Polyurethanen üblichen Polyole, beispielsweise Polyesterpolyol, Polyetherpolyol, wie Polyetherglykol, Acrylatpolyol und/oder Polyol auf Basis dimerer Fettsäuren und deren Mischungen geeignet. Beispiele sind die nachfolgend aufgeführten niedrig-  
20 molekularen Polyole:

- ein Polyol auf Acrylatbasis mit einer Funktionalität von etwa 2,3 und einem Hydroxylgruppengehalt von 12,5 mol/kg,
- 5 - ein Polyetherpolyol mit einer Funktionalität von 3 und einem Hydroxylgruppengehalt von etwa 16,5 mol/kg,
- ein Umsetzungsprodukt aus Trimethylolpropan und Polycaprolacton mit einer Funktionalität von etwa 3 und einem  
30 Hydroxylgruppengehalt von etwa 10 mol/kg.

Bevorzugt liegt der Anteil niedrigmolekulares Polyol (d.h. die Summe aller niedrigmolekularen Polyole in der Polyolkomponente) im Bereich von 2 bis 70 Gew.-%, bevorzugter 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-% wie 20 bis 45 Gew.-%, wobei ein  
35 Anteil von 35 bis 45 Gew.-% besonders bevorzugt ist, bezogen auf

die Gesamtmasse von Polyol und aromatischem Amin (bzw. die Summe der Bestandteile A1, A2 und A3) der Polyolkomponente.

### Höhermolekulares Polyol

5

Das in der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Polyolkomponente enthaltene höhermolekulare Polyol kann grundsätzlich jedes zur Herstellung von Polyurethanen übliche Polyol sein, beispielsweise Polyesterpolyol, Polyetherpolyol, Acrylatpolyol und/oder Polyol auf Basis dimerer Fettsäuren. Dabei umfassen die Bestandteile A1 und A2 alle in der erfindungsgemäß eingesetzten Polyolkomponente enthaltenen Polyole, d.h. ein Polyol, das kein niedrigmolekulares Polyol gemäß oben genannter Definition ist, gilt im Allgemeinen für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung als ein höhermolekulares Polyol. Bevorzugte höhermolekulare Polyole weisen ein Molekulargewicht von mehr als 600 bis 8000, bevorzugt mehr als 600 bis 6000, insbesondere mehr als 600 bis 4000 g/mol höhermolekulares Polyol auf.

20 Geeignete höhermolekulare Polyole sind z.B. in der genannten DE-T-690 11 540 beschrieben. Bevorzugte höhermolekulare Polyole sind Polyetherpolyole (Polyalkoxylenverbindungen), die durch Polyaddition von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid auf Starter niedrigen Molekulargewichts mit OH-Gruppen und einer Funktionalität von 2 bis 8 gebildet werden.

Weitere typische höhermolekulare Polyole sind die Polyetherpolyole auf Basis von Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder beiden, die eine Funktionalität von 2 bis 4 haben, wobei solche höhermolekularen Polyetherpolyole bevorzugt sind, die eine Hydroxylgruppenkonzentration im Bereich von 0,5 bis 2,5 mol/kg höhermolekulares Polyetherpolyol aufweisen, bevorzugt 0,75 bis 1,5 mol Hydroxylgruppen pro kg. Das höhermolekulare Polyol (bzw. die gegebenenfalls zwei, drei, vier etc. höhermolekularen Polyole) der Polyolkomponente verstärkt (verstärken) die die Laminierzeit verlängernde Wirkung des aromatischen Amins. Dies

ist wichtig, um eine gute Haftung zum Kunstharz des Verbundwerkstoffs zu erreichen.

Besonders bevorzugte höhermolekulare Polyole sind:

5

► ein Polyetherpolyol auf Basis von Polytetrahydrofuran mit einer Funktionalität von etwa 2 und einem Hydroxylgruppengehalt von 1 mol/kg,

10

► ein Polyetherpolyol mit einer Funktionalität von 3 und einem Hydroxylgruppengehalt von etwa 1 mol/kg,

15

► ein Umsetzungsprodukt aus Neopentylglykol und Polycaprolacton mit einer Funktionalität von etwa 3 und einem Hydroxylgruppengehalt von etwa 1 mol/kg.

20

Bevorzugt liegt der Anteil höhermolekulares Polyol (d.h. die Summe aller höhermolekularen Polyole) in der Polyolkomponente im Bereich von 75 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 65 bis 10 Gew.-%, bevorzugter 50 bis 12 Gew.-% und insbesondere 30 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse Polyol und aromatisches Amin (bzw. die Summe der Bestandteile A1, A2 und A3) der Polyolkomponente. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Polyolkomponente frei von aliphatischen Dicarbonsäuren.

5

Aromatisches Amin mit geringer Reaktivität gegenüber Isocyanaten

30

Geeignete aromatische Amine sind z.B. in den US-A-4 950 792, US-A-6 013 692, US-A-5 026 815, US-A-6 046 297 und US-A-5 962 617 offenbart.

35

Bevorzugte aromatische Amine zeichnen sich dadurch aus, dass sie, gelöst in Toluol (20 Gew.-% Amin in Toluol), und bei 23 °C gemischt mit einer äquimolaren Menge eines oligomeren HDI-Isocyanats (Hexamethylendiisocyanats) mit einem NCO-Gehalt von etwa 5,2 mol/kg und einer Viskosität im Bereich von 2750 bis 4250 mPas, gelöst in Toluol (80 Gew.-% Isocyanat in Toluol), eine

Gelzeit von mehr als 30 Sekunden, bevorzugt mehr als 3 Minuten, bevorzugter mehr als 5 Minuten und insbesondere mehr als 20 Minuten ergeben.

5 Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte aromatische Amine sind Methylenbisaniline, insbesondere 4,4'-Methylenbis(2,6-dialkylaniline), bevorzugt die in der US-A-4 950 792 beschriebenen nicht-mutagenen Methylenbisaniline. Besonders geeignet sind die in der  
10 folgenden Tabelle 1 aufgelisteten 4,4'-Methylenbis(3-R<sup>1</sup>-2-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-aniline).

Tabelle 1

4,4'-Methylenbis(3-R<sup>1</sup>-2-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-aniline)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
Lonzacure M-DMA	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Lonzacure M-MEA	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
Lonzacure M-DEA	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Lonzacure M-MIPA	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
Lonzacure M-DIPA	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Lonzacure M-CDEA	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

25 Das erfindungsgemäß besonders bevorzugte aromatische Amin ist 4,4'-Methylenbis(3-chlor-2,6-diethylanilin), Lonzacure M-CDEA.

Bevorzugt liegt der Anteil aromatisches Amin in der Polyolkomponente (d.h. die Summe aller aromatischen Amine in der Polyolkomponente) im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis  
30 10 Gew.-%, bevorzugter 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse Polyol und aromatisches Amin (bzw. die Summe der Bestandteile A1, A2 und A3) der Polyolkomponente. Die Polyolkomponente kann ferner aliphatisches Amin  
35 enthalten, beispielsweise einen oder mehrere Aminoalkohol(e).

### Katalysatoren

beschleunigen die Polymerisationsreaktion zwischen Polyolkomponente und Polyisocyanatkomponente. Grundsätzlich können in der Polyolkomponente alle zur Verwendung in Polyurethanen bekannten

- 5 Katalysatoren verwendet werden, bevorzugt die in der DE-T-690 11 540 offenbarten Blei-, Wismut- und Zinn-Katalysatoren, darüber hinaus auch der stark basische Amin-Katalysator Diazabicyclo(2,2,2)octan-1,4 sowie Zirkonverbindungen.
- 10 Ein erfindungsgemäß besonders bevorzugter Katalysator zur Verwendung in einer Polyolkomponente ist Dibutylzinndilaurat (DBTL).

- Eine erfindungsgemäß eingesetzte Polyolkomponente kann bis zu
- 15 1 Gew.-%, bevorzugter 0,05 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere etwa 0,3 Gew.-% Katalysator enthalten, beispielsweise 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Polyolkomponente.

### Füllstoffe

- 20 Die erfindungsgemäße Polyolkomponente enthält bevorzugt größere Mengen eines oder mehrerer Füllstoffe, wobei für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung "Pigmentstoffe" in die Definition des Begriffs "Füllstoff" eingeschlossen sind. Bevorzugte Füllstoffe sind Talkum, Dolomit, gefälltes  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ , Quarzmehl, Kiesel-
- 25 erde, Titandioxid, Molekularsiebe und (vorzugsweise calciniertes) Kaolin. Der Gehalt einer Polyolkomponente an Füllstoff liegt bevorzugt im Bereich von 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugter 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 35 bis 55 Gew.-% wie 40 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Polyolkomponente. Dabei sind
- 30 Mischungen von Füllstoffen bevorzugt, beispielsweise Mischungen von zwei, drei oder vier Füllstoffen.

- Darüber hinaus können in der Polyolkomponente gemahlene Glasfasern enthalten sein, beispielsweise gemahlene Glasfasern einer
- 35 Länge von weniger als 500  $\mu\text{m}$ . Diese Glasfasern verhindern das Weiterreißen eines eventuellen Risses.

## 2. Polyisocyanatkomponente

Die Polyisocyanatkomponente enthält ein oder mehrere aromatische Polyisocyanate. In den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen

5 Polyisocyanaten sind die Isocyanatgruppen direkt an aromatische Systeme wie Phenylengruppen gebunden. Dabei ist die Verwendung von monomeren, oligomeren und polymeren Polyisocyanaten möglich. Geeignete aromatische Isocyanate sind beispielsweise "Szycher's Handbook of Polyurethanes", CRC-Press, Boca Raton, 1999,  
10 beschrieben. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte aromatische Polyisocyanate sind Toluol-2,4- oder -2,6-diisocyanat, 4,4'-Methylen-diphenyldiisocyanat (MDI), 2,4'-Methylen-diphenyldiisocyanat, oligomeres Methylen-diphenyldiisocyanat (PMDI), p-Phenylendiisocyanat (PDI) und Napthalen-1,5-diisocyanat  
15 (NDI). Zusätzlich können auch aliphatische Polyisocyanate in der Polyisocyanatkomponente enthalten sein, beispielsweise die in der DE-T2-690 11 540 beschriebenen Polyisocyanate.

Die in der Polyisocyanatkomponente als Füllstoffe einsetzbaren  
20 Kieselsäuren sind insbesondere silanisierte pyrogene Kieselsäuren. Durch den bevorzugten Gehalt der Polyisocyanatkomponente an Kieselsäure (einem Thixotropiermittel) wird sichergestellt, dass Polyolkomponente und Polyisocyanatkomponente infolge der ähnlichen Viskositäten der Komponenten gut mischbar sind und  
25 darüber hinaus die Mischung der Komponenten an einer vertikalen Fläche bis zu 1 mm Nassschichtdicke nicht abläuft. Die Menge liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.%, bevorzugter 0,5 bis 3 Gew.%, insbesondere 1 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Polyisocyanatkomponente.

30

### Katalysatoren

Die der Polyolkomponente zusetzbaren Katalysatoren können auch in der Polyisocyanatkomponente, oder anstelle in der Polyolkomponente in der Polyisocyanatkomponente, in den genannten  
35 Konzentrationen enthalten sein, wobei in der Polyisocyanatkomponente als Katalysatoren Zirkonverbindungen bevorzugt sind.



3. Additive (Siehe Lehrbuch: "Lackadditive", Johan H. Biele-  
mann, Weinheim, Wiley-VCH, 1998).

Darüber hinaus können entweder die Polyolkomponente oder die

- 5 Polyisocyanatkomponente, oder beide Komponenten, zusätzlich ein  
oder mehrere Additive ausgewählt aus Entschäumungsmitteln,  
Dispergiermitteln und Entlüftungsmitteln enthalten.

Entschäumungsmittel

- 10 können in einer Menge bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt bis 1,0 Gew.-%  
vorhanden sein, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponente, in  
der sie eingesetzt werden.

Entlüftungsmittel

- 15 können in einer Menge bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt bis 1,0 Gew.-%  
enthalten sein, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponente, in  
der sie eingesetzt werden. Viele Entschäumungsmittel wirken  
gleichzeitig als Entlüftungsmittel.

20 Dispergiermittel

können in einer Menge bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt bis 1,0 Gew.-%  
enthalten sein, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponente, der  
sie zugesetzt werden.

- 25 Beim Anmischen der Polyolkomponente wird (werden) typischerweise  
das (die) Polyol(e) mit Additiven in einem Vakuum-Dissolver  
vorgelegt. Die Füllstoffe und Pigmente werden dann im Vakuum in  
dem Polyol (den Polyolen) dispergiert. Zum Anmischen der Polyiso-  
cyanatkomponente wird üblicherweise das Polyisocyanat vorgelegt  
30 und mit den entsprechenden Additiven vermischt. Anschließend  
werden der Füllstoff und das Thixotropiermittel im Vakuum  
eindispergiert.

- Die relativen Mengen von Polyolkomponente und Polyisocyanatkom-  
35 ponente werden so gewählt, dass Hydroxylgruppen und Isocyanat-  
gruppen im jeweils gewünschten molaren Verhältnis reagieren. Das  
molare Verhältnis von Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen

(OH : NCO) liegt üblicherweise im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1, bevorzugt 1 : 2 bis 2 : 1, bevorzugter 1 : 1,5 bis 1,5 : 1.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt das Verhältnis OH : NCO nahe einem stöchiometrischen molaren

- 5 Verhältnis von 1 : 1, d.h. im Bereich von 1 : 1,2 bis 1,2 : 1, bevorzugt 1 : 1,1 bis 1,1 : 1, und insbesondere bevorzugt ist eine äquimolare Umsetzung, d.h. die relativen Mengen Polyolkomponente und Polyisocyanatkomponente werden so gewählt, dass das molare Verhältnis der Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen bei  
10 etwa 1 : 1 liegt.

- Die Gelierung der Mischung der zwei Komponenten erfolgt entweder bei Raumtemperatur oder, wenn eine beschleunigte Gelierung gewünscht wird, bei erhöhter Temperatur. Beispielsweise kann bei  
15 einer Temperatur von 40 °C, 60 °C oder auch 80 °C geliert werden. Bei der besonders bevorzugten Mischung aus den Komponenten der erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Zusammensetzung ist aber eine Temperaturerhöhung zur Beschleunigung der Gelierung nicht zwingend notwendig.

20

Das Kunstharz umfasst vorzugsweise ein oder mehrere Verstärkungsmaterialien, wie beispielsweise Gewebe, Gelege, Vliese oder durch Weben oder Vernähen, Versteppen oder Verkleben von Geweben, Gelegen oder Vliesen hergestellte Vorformlinge. Diese können aus  
25 Glas-, Kohlenstoff-, Aramid- oder Polyesterfasern oder aus anderen Kunststofffasern bestehen. Als Verstärkungsmaterial sind Glasfasergewebe und/oder Glasfaservlies sowie Kohlefasergelege und -gewebe bevorzugt.

- 30 Wenn die Bildung eines mechanisch ausreichend stabilen Gels abgeschlossen ist, wird innerhalb der Laminierzeit Epoxid- und/oder Vinylesterharz und gewünschtenfalls Glasfasergewebe oder Glasfaservlies auf das Gelcoat aufgetragen. Durch erfindungsgemäße Polyolkomponenten und erfindungsgemäße Zweikomponenten-  
35 Zusammensetzungen wird erreicht, dass die für das Auflaminieren zur Verfügung stehende Laminierzeit im Bereich von etwa 20 Minuten und 72 Stunden, typischerweise bei etwa 48 Stunden liegt. Das

Auflaminierverfahren auf Gelcoats unterscheidet sich nicht von den Laminierverfahren, die ohne Verwendung von Gelcoats angewendet werden und z.B. in "Faserverbundbauweisen" von M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth, Springer-Verlag 1996, Berlin, Heidelberg, New York, beschrieben sind. Das Härten der Gelcoats erfolgt üblicherweise bei erhöhter Temperatur.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Kunstharz-Verbundwerkstoffen mit Polyurethan-Gelcoats, das

(i) das Mischen einer Zweikomponenten-Zusammensetzung, die

A) eine Polyolkomponente, die ein oder mehrere Polyole und ein oder mehrere aromatische Amine enthält und eine Hydroxylgruppenkonzentration von 0,5 bis 10 mol Hydroxylgruppen je kg Polyolkomponente aufweist, und

B) eine Polyisocyanatkomponente umfasst, die ein oder mehrere aromatische Polyisocyanate enthält,

und mindestens teilweises (und bevorzugt teilweises) Härten der Mischung und

(ii) das Inkontaktbringen der Mischung mit Kunstharz umfasst, wobei das Kunstharz Epoxidharz und/oder Vinylesterharz umfasst und beim Inkontaktbringen mit dem Gelcoat nicht oder nicht vollständig ausgehärtet ist.

Ferner betrifft die Erfindung einen Kunstharz-Verbundwerkstoff mit Polyurethan-Gelcoat, der nach dem erwähnten Verfahren erhältlich ist. Ein besonders bevorzugter Verbundwerkstoff ist ein Windflügel, d.h. ein Rotorblatt für Windkraftanlagen, oder ein Teil davon.

Die erfindungsgemäße Zweikomponenten-Zusammensetzung bietet die folgenden Vorteile:

- ▶ Sie ist ein System aus lediglich zwei Komponenten und deshalb einfach zu verarbeiten.

- ▶ Die Topfzeit beträgt lediglich 5 bis 15 Minuten.

5

- ▶ Die Mischung aus Polyolkomponente und Polyisocyanatkomponente ist innerhalb von 20 bis 70 Minuten klebfrei, auch bei 0,5 mm Schichtdicke und Raumtemperatur. Dafür ist keine Erwärmung notwendig.

10

- ▶ Die Laminierzeit liegt bei Raumtemperatur bei mehr als 72 Stunden, damit sind sehr gute Voraussetzungen für die Haftung zu Kunstharz-Laminaten gegeben.

15

- ▶ Die Mischung der zwei Komponenten ist bis zu 1 mm Nassschichtdicke an einer vertikalen Fläche ablaufsicher.

- ▶ Infolge der bevorzugt mit Kieselsäure eingestellten Viskosität der Polyisocyanatkomponente ist eine gute Mischbarkeit der zwei Komponenten gegeben.

20

- ▶ Die bei der Herstellung der zwei Komponenten eingesetzten Verbindungen sind arbeitshygienisch gut handhabbar und bei der Verarbeitung emissionsfrei.

25

- ▶ Die zwei Komponenten ergeben ein transparentes Gelcoat, können deshalb beliebig pigmentiert werden. Transparente Gelcoats haben außerdem den Vorteil, das Laminierfehler wie z.B. Blasen im Harz, nicht getränkte Bereiche des Verstärkungsmaterials usw. unmittelbar nach der Entformung erkannt werden können. Dies verhindert Reklamationen.

30

- ▶ Die gemischten Komponenten sind auch als Spachtelmasse oder als Beschichtung, die nicht im In-Mould-Verfahren appliziert werden muss, einsetzbar.

35

- ▶ Die Mischung der Komponenten ist selbstverlaufend.

- Eine vollständige Härtung der Mischung der zwei Komponenten kann bereits bei Temperaturen von 80 bis 160 °C innerhalb von 30 Minuten bis 2 Stunden erreicht werden.

5 Das erfindungsgemäß hergestellte Gelcoat besitzt die folgenden vorteilhaften Eigenschaften:

- Bei kurzer Gel- und Klebfreizeit eine lange Laminierzeit.
- 10 ► Nach der Entformung erhält man glatte Bauteiloberflächen ohne Oberflächendefekte obwohl die Glasübergangstemperatur  $T_g$  mit ca. 50 °C vergleichsweise niedrig ist.
- 15 ► Bei Einsatztemperatur eine ausreichende hohe Härte (Shore Härte D > 65).
- Keine Freisetzung von Nonylphenol oder anderer toxischer oder umweltschädlicher Substanzen bei der Härtungsreaktion.
- 20 ► Hohe Hydrolysebeständigkeit.
- Hohe Chemikalienbeständigkeit.
- Hohe Abriebbeständigkeit.
- 25 ► Gute Schleifbarkeit. Eine Nachbehandlung des Gelcoats ist im Prinzip nicht notwendig. Werden jedoch große Bauteile aus mehreren Einzelteilen zusammengesetzt, ist es erforderlich, die Stoßkanten durch Spachtelmassen zu verschließen. Überschüssiger Spachtel wird in der Regel abgeschliffen. Um
- 30 glatte Übergänge zu erhalten, ist es notwendig, dass das Gelcoat gut schleifbar ist. Das gleiche gilt, wenn Reparaturarbeiten an einer mechanisch geschädigten Fläche erforderlich werden.

- Das Gelcoat ist deutlich kostengünstiger als z.B. aliphatische PUR-Gelcoats und sogar günstiger als flexibilisierte EP-Gelcoats.

5 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele verdeutlicht.

#### Beispiele

10 Verwendete Testmethoden sind im Folgenden beschrieben:

##### Testmethode 1:

##### Hinreichend geringe Reaktivität bevorzugter Amine

- 15 Zur Bestimmung der Gelzeit wird das aromatische Amin, gelöst in Toluol (20 Gew.-% Amin in Toluol), bei 23 °C mit einer äquimolaren Menge eines oligomeren HDI-Isocyanates mit einem NCO-Gehalt von etwa 21,8 % und einer Viskosität des lösungsmittelfreien Isocyanats von 2750 bis 4250 mPas, gelöst in Toluol (80 Gew.-%
- 20 Isocyanat in Toluol, z.B. Desmodur N3300, Bayer AG) gemischt. Zur Bestimmung der Gelzeit dient ein Sunshine-Geltime-Meter der Firma Sunshine Scientific Instruments.

##### Testmethode 2:

##### 25 Bestimmung von $T_g$ -Werten von Gelcoats

- Die Glasübergangstemperatur wurde nach DIN 51007 durch DSC-Messungen bestimmt. Dazu wurden ein ausgehärteter Gelcoat-Probekörper mit einer Rate von 10 K/min von -10 °C auf 250 °C
- 30 erwärmt und die Glasübergangstemperatur aus dem Wärmefluss durch die Probe nach oben genannter Norm bestimmt. Das dazu eingesetzte Gerät ist ein TC11K mit einer Messzelle DSC 30 der Firma Mettler.

### Testmethode 3:

#### Prüfung der Haftung zwischen Gelcoat und Laminat

Ein 3 cm breiter und 20 cm langer Laminatstreifen von ca. 2 mm

5 Dicke, der mit einer 0,7 mm dicken Schicht eines Gelcoats beschichtet ist, wird in einer Biegeprüfung nach DIN EN ISO 1519 über einen 5 mm-Dorn gebrochen. Die Bruchkante wird visuell beurteilt. Es wird unterschieden zwischen:

- 10 a) "Keine Haftung": d.h. Ablösung der Gelcoat-Schicht vom Laminat schon vor oder während des Biegeversuchs.
- b) "Teilweise Haftung": d.h. Delamination in der Grenzfläche Gelcoat-Laminat (Adhäsionsbruch) beim Bruch.
- 15 c) "Vollständige Haftung": d.h. keine Ablösung der Gelcoat-Schicht beim Bruch des Verbundbauteils.

#### Beispiel 1: Anwendung der Testmethode 1

20

Die Gelzeit bei Verwendung aromatischer Amine wurde gemäß Testmethode 1 bestimmt. Die Ergebnisse mit Aminen der Firma Lonza sind in der folgenden Tabelle 2 dargestellt:

25

Tabelle 2

30

Aromatisches Amin	Gelzeit
M-DEA	357s=5min57s
M-MIPA	221s=4min41s
M-CDEA	2635s=43min55s
M-DIPA	166s=2min46s

35

### Beispiel 2: Herstellung von Polyolkomponenten

Es wurden Polyolkomponenten formuliert, deren Bestandteile sich aus der folgenden Tabelle 3 ergeben.

Tabelle 3

Polyolformulierung	PA	PB
	Erfindungsgemäß	Nicht erfindungsgemäß
	Gewichtsteile	Gewichtsteile
Polyetherpolyol (OH-Gehalt ca. 7 mol/kg)	38	
Polyetherpolyol (OH-Gehalt ca. 1 mol/kg)	20	60
4,4'-Methylen-bis(3-chlor-2,6-diethylanilin)	2	
Füllstoffe (z.B. Talkum und Titandioxid)	30	30
Molekularsieb	10	10
Katalysator (z.B. DBTL)	0,2	0,2
Additive	0,5	0,5

### Beispiel 3: Polyisocyanatkomponenten

Unter Verwendung der in der folgenden Tabelle 4 aufgeführten Bestandteile wurden Polyisocyanatkomponenten formuliert.



Tabelle 4

Polyisocyanatkomponente	HA [Gewichtsteile]
	Gewichtsteile
5 Oligomeres 4,4'-Diphenylmethan-di-isocyanat (MDI) (NCO-Gehalt ca. 7,5 mol/kg)	97,5
Pyrogene Kieselsäure	2
10 Additive	0,5

**Beispiel 4: Herstellung und Untersuchung von Gelcoats**

In der folgenden Tabelle 5 sind die Herstellung von Gelcoats und deren Tests zusammengefasst. Die Gelcoats wurden hergestellt, indem je eine Polyolkomponente und eine Polyisocyanatkomponente, auf 20,5 bis 24 °C temperiert, in einem solchen Verhältnis gemischt wurden, dass sich ein stöchiometrisches Verhältnis von Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen ergab. Die Mischung wurde 1 Minute lang gerührt. Die Mischung wurde in einer Schichtdicke von 500 µm auf eine Stahlform aufgetragen, die mit Lösungsmittel entfettet und mit einem Trennmittel, z.B. Zywx Watershield, behandelt worden war. Danach wurden Laminathaftung, Oberflächen-  
güte und Glasübergangstemperatur bestimmt.

Die Bruchdehnung (nach DIN EN ISO 527) wurde an nicht-laminierten (freien) Gelcoats bestimmt, die 7h lang bei 50 °C gehärtet worden waren.

Tabelle 5

Prüfergebnisse und Abgrenzung zu bisher verfügbaren Gelcoats

	Stöchiometrische Mischung aus PA und HA	Stöchiometrische Mischung aus PB und HA	Handelsüblicher EP- Gelcoat I	Handelsüblicher EP- Gelcoat II
Haftung zum Laminat (Testmethode 3) Nach einer Laminierzeit von 1 Stunde Nach einer Laminierzeit von 72 Stunden	vollständig vollständig	teilweise keine	vollständig vollständig	vollständig nicht bestimmt
Oberflächengüte: (visuell)	keine Einfallstellen glatte Oberfläche	sehr viele Einfallstellen	keine Einfallstellen glatte Oberfläche	keine Einfallstellen glatte Oberfläche
Klebfreizeit bei 20 °C	35 Minuten	ca. 1 Stunde	2,5 Stunden	ca. 1,5 Stunden
Bruchdehnung	> 6 %	> 6 %	4,5 %	1,5 %
Glasübergangstemperatur: (Testmethode 2)	50 °C	nicht bestimmt	40 °C	70 °C

**Ergebnis:**

Die erfindungsgemäße Gelcoat-Formulierung zeigt im Vergleich auch nach 72 Stunden Laminierzeit und anschließender 5-stündiger Härtung  
5 des Verbundes im Vakuum-Sack bei 80 °C deutlich bessere Haftungseigenschaften als die nicht erfindungsgemäße PUR-Formulierung. Die Oberfläche der erfindungsgemäßen Gelcoat-Schicht weist keine Störungen durch Einfallstellen auf und grenzt sich damit von nicht erfindungsgemäßen PUR-Gelcoats ab. Gegenüber den handelsüblichen EP-  
10 Gelcoats zeichnet sich der erfindungsgemäße Gelcoat durch eine deutlich kürzere Klebfreizeit aus. Darüber hinaus zeigt die erfindungsgemäße Gelcoat-Formulierung deutlich höhere Bruchdehnung und Weiterreißfestigkeit als die handelsüblichen EP-Gelcoats. Der erfindungsgemäßen PUR-Gelcoat weist mit einer  $T_g$  von 50 °C deutlich  
15 höhere Warmformbeständigkeit als der flexibilisierte EP-Gelcoat I mit einer  $T_g$  von 40°C auf. Trotzdem ist der erfindungsgemäße PUR-Gelcoat mit einer Bruchdehnung von 6 % deutlich flexibler als der Gel-Coat I. Erwartungsgemäß gilt dies auch im Vergleich zu EP-Gelcoat II, der mit einer höheren  $T_g$  von 70 °C sehr geringe  
20 Bruchdehnungswerte aufweist.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Zweikomponenten-Zusammensetzung, die

A) eine Polyolkomponente, die ein oder mehrere Polyole und ein oder mehrere aromatische Amine enthält und eine Hydroxylgruppenkonzentration von 0,5 bis 10 mol Hydroxylgruppen je kg Polyolkomponente aufweist, und

B) eine Polyisocyanatkomponente umfasst, die ein oder mehrere aromatische Polyisocyanate enthält,

zur Herstellung von Polyurethan-Gelcoats für Kunstharz-Verbundwerkstoffe, wobei das Kunstharz Epoxidharz und/oder Vinylesterharz umfasst und beim Inkontaktbringen mit dem Gelcoat nicht oder nicht vollständig ausgehärtet ist.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gelcoat bei 23 °C eine Bruchdehnung (gemessen nach DIN EN ISO 527) von mindestens 3 %, bevorzugt größer 4 %, insbesondere größer 5 % aufweist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan-Gelcoat beim Inkontaktbringen mit dem Kunstharz nicht vollständig ausgehärtet ist, wobei das Inkontaktbringen mit dem Kunstharz vorzugsweise ein Aufbringen von Kunstharz auf das Gelcoat ist.

4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Kunstharz ein oder mehrere Verstärkungsmaterialien umfasst.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verstärkungsmaterial Glasfasergewebe, Glasfaservlies, Kohlefasergewebe und/oder Kohlefasergelege ist, wobei das einge-

setzte Kunstharz besonders bevorzugt ein Präpreg oder Injektionsharz, insbesondere ein Injektionsharz oder Epoxidharz-Prepreg mit Glasfasergewebe und/oder Glasfaservlies ist.

6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolkomponente ein oder mehrere Polyetherpolyole umfasst.
7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolkomponente
  - A1) ein oder mehrere niedrigmolekulare Polyole mit einem Molekulargewicht von 150 bis 600 g/mol und einer Hydroxylgruppenkonzentration von 4 bis 20 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol und/oder
  - A2) ein oder mehrere höhermolekulare Polyole und
  - A3) ein oder mehrere aromatische Amine enthält.
8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Amin, gelöst in Toluol (20 Gew.-% Amin in Toluol), bei 23 °C gemischt mit einer äquimolaren Menge eines oligomeren HDI-Isocyanats mit einem NCO-Gehalt von etwa 5,2 mol/kg und einer Viskosität im Bereich von 2750 bis 4250 mPas, gelöst in Toluol (80 Gew.-% Isocyanat in Toluol), eine Gelzeit von mehr als 30 Sekunden, bevorzugt mehr als 3 Minuten, bevorzugter mehr als 5 Minuten, insbesondere mehr als 20 Minuten (bestimmt nach E-DIN VDE 0291-2, 1997-06, Punkt 9.2.1), ergibt.
9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Amin ein Methylenbis-anilin ist, insbesondere ein 4,4'-Methylenbis(2,6-dialkyl-anilin).

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Amin 4,4'-Methylenbis(3-chlor-2,6-diethylanilin) ist.
11. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil aromatisches Amin in der Polyolkomponente, bezogen auf die Gesamtmenge Polyol und aromatisches Amin, im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.%, bevorzugt 0,3 bis 10 Gew.%, bevorzugter 0,5 bis 5 Gew.% und insbesondere 1 bis 3 Gew.% liegt.
12. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil niedrigmolekulares Polyol in der Polyolkomponente, bezogen auf die Gesamtmenge Polyol und aromatisches Amin, im Bereich von 2 bis 70 Gew.-% liegt.
13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil niedrigmolekulares Polyol in der Polyolkomponente, bezogen auf die Gesamtmenge Polyol und aromatisches Amin, im Bereich von 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugter 20 bis 45 Gew.-% und insbesondere 35 bis 45 Gew.-% liegt.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxylgruppenkonzentration des niedrigmolekularen Polyols im Bereich von 4,5 bis 15, bevorzugter im Bereich von 5 bis 12 und insbesondere im Bereich von 6 bis 10 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol liegt.
15. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das niedrigmolekulare Polyol ausgewählt ist aus geradkettigen oder verzweigten Polyesterpolyolen, Polyetherpolyolen, wie Polyetherglykolen, Acrylatpolyolen und Polyolen auf Basis dimerer Fettsäuren.
16. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das höhermolekulare Polyol ausgewählt ist aus

Polyesterpolyolen und Polyetherpolyolen, Acrylatpolyolen und Polyolen auf Basis dimerer Fettsäuren.

17. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil höhermolekulares Polyol in der Polyolkomponente, bezogen auf die Gesamtmenge Polyol und aromatisches Amin, im Bereich von 75 bis 10 Gew.%, bevorzugt 65 bis 10 Gew.%, bevorzugter 50 bis 12 Gew.% und insbesondere 30 bis 15 Gew.% liegt.

18. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Polyisocyanat monomeres, oligomeres oder polymeres Polyisocyanat ist.

19. Verfahren zur Herstellung von Kunstharz-Verbundwerkstoffen mit Polyurethan-Gelcoats, das

(i) das Mischen einer Zweikomponenten-Zusammensetzung, die

A) eine Polyolkomponente, die ein oder mehrere Polyole und ein oder mehrere aromatische Amine enthält und eine Hydroxylgruppenkonzentration von 0,5 bis 10 mol Hydroxylgruppen je kg Polyolkomponente aufweist, und

B) eine Polyisocyanatkomponente umfasst, die ein oder mehrere aromatische Polyisocyanate enthält,

und mindestens teilweises Härten der Mischung und

(ii) das Inkontaktbringen der Mischung mit Kunstharz umfasst, wobei das Kunstharz Epoxidharz und/oder Vinylesterharz umfasst und beim Inkontaktbringen mit dem Gelcoat nicht oder nicht vollständig ausgehärtet ist.

20. Kunstharz-Verbundwerkstoff mit Polyurethan-Gelcoat, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 19.

21. Verbundwerkstoff nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass er ein Windflügel oder ein Teil davon ist.
-



### Zusammenfassung

---

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Zweikomponenten-Zusammensetzung, die eine Polyolkomponente und eine Polyisocyanatkomponente umfasst, zur Herstellung von Polyurethan-Gelcoats für Epoxidharz- und Vinylester-Verbundwerkstoffe.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**